CHEMIE

Über eine neuartige Einlagerungsverbindung des vierwertigen Zinns

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Hildegard Schulze

aus Dortmund

1939

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg

Berichterstatter:

Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont
Prof. Dr. Dr. ing. e.h. P. Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546405_0098

Vorliegende Dissertation wurde in der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes reges Interesse für den Verlauf der Untersuchungen und seine gern erteilten wertvollen Ratschläge mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Inhalt.

Theoretischer Teil.

Über Anlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns 1
Theoretische Möglichkeiten für Einlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns 1
Triphenylzinn-perchlorat und die Möglichkeiten zur Darstellung seiner Pyridineinlagerungsverbindung 3
Darstellung und Eigenschaften des Dipyridin-triphenylzinn-perchlorates . . 4
Physikalisch-chemische Kriterien für die Einlagerungsverbindung . . . 6
Nachweis des Perchlorations in der neuen Verbindung 8
Chemische Umsetzungen als Beweise für das Vorhandensein eines Triphenylzinn-derivates 9
Zusammenfassung 11

Praktischer Teil.

Darstellung der Ausgangsprodukte 12
Darstellung von Tetraphenylzinn 12
Darstellung von Triphenylzinn-chlorid 12
Darstellung des Triphenylzinn-bromids aus dem Triphenylzinn-chlorid . 13
Darstellung des Dipyridin-silberperchlorates 13
Umsetzung von Triphenylzinn-bromid mit Dipyridin-silberperchlorat . . 13
Analyse des Umsetzungsproduktes 15
Umlösen des Perchlorates 17
Analyse der umgelösten Substanz 17
Verhalten der Substanz beim Erhitzen im Vakuum 18
Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol 18
Elektrische Leitfähigkeit der Substanz gelöst in reinem Nitrobenzol . . 20
Verhalten der gelösten Substanz
gegen feuchten Aether, ... 23
gegen vorgetrockneten Aether, ... 24
gegen absoluten Aether unter Feuchtigkeitsausschluß 24
Verhalten der gelösten Substanz gegen trockenes Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß 24
Verhalten der Substanz
gegen wäßrige Natronlauge
in Pyridinlösung, ... 25
in alkoholischer Lösung, ... 26
gegen alkoholische Natronlauge in der Siedehitze 26
Verhalten der Substanz
gegen o-Phenanthrolinhydrat, ... 27
gegen o-Phenanthrolin unter Feuchtigkeitsausschluß 29
Verhalten der Substanz gegen wäßriges Ammoniak 29
Verhalten der Substanz gegen Kaliumazetat 29
Verhalten der Substanz gegen Kaliumjodid unter Feuchtigkeitsausschluß
in Azetonitrillösung, ... 30
in alkoholischer Lösung; 30
Darstellung von Triphenylzinn-jodid aus Triphenylzinn-hydroxyd . . 32
Verhalten der Substanz gegen konz. Salzsäure 32

Theoretischer Teil.

Über Anlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns.

Von den meisten Schwermetallen sind stabile Einlagerungsverbindungen bekannt. Eine Ausnahme macht unter anderen das vierwertige Zinn. Verbindungen des vierwertigen Zinns, die mit Sicherheit als Einlagerungsverbindungen erkannt wurden, konnten bisher nicht erhalten werden. Die Zinnhalogenide sind wohl befähigt, eine ganze Reihe von elektroneutralen oder negativ elektrisch geladenen Liganden zu addieren, aber die Halogenatome behalten ihren nicht ionogenen Charakter bei, woraus zu schließen ist, daß lediglich eine Addition und keine Einlagerung stattgefunden hat. Selbst das stark dissoziierend wirkende Wasser, das mit Zinntetrachlorid eine größere Anzahl von Verbindungen liefert ($SnCl_4 \cdot 3H_2O$, $4H_2O$, $5H_2O$, $8H_2O$, $9H_2O$), ist nicht in der Lage, sämtliche Halogenionen unter Einlagerung in die zweite Sphäre zu drängen. Diese Hydrate, welche einen relativ niederen Schmelzpunkt besitzen, stellen im geschmolzenen Zustand demgemäß charakteristische Nichtelektrolyte dar. Es ist deshalb anzunehmen, daß die mit Zinntetrachlorid reagierenden Wassermoleküle nach Absättigung der koordinativen Lücke am zentralen Zinnatom als Kristallwassermoleküle in das Kristallgitter eingebaut werden. Da das Dihydrat des Zinntetrachlorids als Chlorohydroxosäure $[Cl_4Sn(OH)_2]H_2$ aufgefaßt werden kann, ist zu berücksichtigen, daß auch Kristallwassermoleküle zusammen mit den beiden Protonen in Form von Hydroxoniumionen als Kristallgitterbausteine auftreten können.

Theoretische Möglichkeiten für Einlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns.

Um Einlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns herzustellen, ist es notwendig, mit dem Zinnatom elektronegative Reste zu verknüpfen, welche ein möglichst ausgesprochenes Bestreben haben, eine ionogene Bindung einzugehen. Als solche Gruppen kommen in erster Linie die Säurereste von Sauerstoffsäuren in Frage. Die wenigen bisher untersuchten Zinn(4)-salze von Sauerstoffsäuren sind, nach der Zusammensetzung der Hydrate zu urteilen, nicht befähigt, stabile Einlagerungsverbindungen zu bilden. Zinn(4)-sulfat bildet lediglich ein Dihydrat, und es ist nicht anzunehmen, daß die

beiden Wassermoleküle zwischen dem zentralen Zinnion und den SO_4-gruppen eingelagert sind. Vielmehr dürfte es sich um eine normale Anlagerungsverbindung mit sechszähligem Zentralatom handeln. Vier Koordinationsstellen würden durch die Sauerstoffatome zweier SO_4-reste und zwei Koordinationsstellen durch die Sauerstoffatome der beiden Wassermoleküle besetzt sein. Die stärkste aller Oxosäuren ist ohne Zweifel die Perchlorsäure. Von allen Säureresten hat das Perchloration die am meisten ausgeprägte Neigung, ionogene Bindungen einzugehen. Danach würde das Perchlorat des vierwertigen Zinns die am besten geeignete Stammverbindung sein, um Einlagerungsverbindungen mit elektrochemisch vierwertigem Zinn als Zentralatom zu gewinnen. Zinnperchlorat ist bisher nicht dargestellt worden, und der Gewinnung der wasserfreien Verbindung dürften sich beträchtliche Schwierigkeiten entgegenstellen, sofern man, wie dies sonst üblich ist, von wäßrigen Lösungen des Zinn(4)-hydroxyds in der Säure ausgeht. Selbst die Darstellung des wasserfreien Zinn(4)-sulfats ist bisher nicht gelungen. Es gibt noch einen anderen Weg, um die Dissoziationsfreudigkeit der an Zinn gebundenen elektronegativen Reste und gleichzeitig die Stabilität gegen hydrolytische Spaltung zu erhöhen. Werden nämlich die Valenzen des Zinns sukzessive durch organische Reste (Alkyl- oder Arylreste) abgesättigt, so ist eine Steigerung der Basizität der sich von den Organozinnradikalen ableitenden Basen zu erkennen. Demgemäß ist zu erwarten, daß die mit den Organozinnradikalen verknüpften elektronegativen Reste auch eine größere Neigung besitzen, in den ionogenen Zustand überzugehen, als wenn diese allein mit dem Metallatom verknüpft sind. Die bisher dargestellten Verbindungen des Triphenylzinn-chlorids mit additionsfähigen elektroneutralen Molekülen wie Ammoniak, Aminen, Pyridin, Chinolin sind nicht als Einlagerungsverbindungen zu betrachten. Triphenylzinn-chlorid und die meisten anderen Triaryl- und Trialkylzinnchloride addieren zwei Moleküle eines Amins. Unter dem Gesichtspunkte, daß es sich hier um ausgesprochene Anlagerungsverbindungen handelt, läßt sich die Zahl der addierten Neutralteile leicht verstehen, da durch die Addition von zwei Aminmolekülen bzw. von zwei Molekülen irgendeines einzähligen Neutralteiles das zentrale Zinnatom koordinativ abgesättigt wird. Auch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung sprechen dafür, daß es sich um eine Anlagerungsverbindung handelt. Die neutralen Moleküle sind nämlich sehr locker gebunden und spalten sich vielfach bei gewöhnlicher Temperatur spontan ab, wie dies z. B. bei den Pyridinverbindungen des Triphenylzinn-chlorids und der meisten Trialkylzinnhalogenide der Fall ist. Lediglich das Trimethylzinn-chlorid scheint hierin eine Ausnahme zu machen. Dieses Halogenid addiert nur ein Molekül Pyridin oder ein Mol Anilin, das im Gegensatz zu

den anderen Pyridinverbindungen sehr fest gebunden ist. Auch die sonstigen Eigenschaften des Monopyridin-trimethylzinn-chlorids lassen die Möglichkeit einer Einlagerungsverbindung offen.

Triphenylzinn-perchlorat und die Möglichkeiten zur Darstellung seiner Pyridineinlagerungsverbindung.

Mit der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch unternommen werden, eine einlagerungsfähige Zinnverbindung darzustellen unter Berücksichtigung der beiden oben behandelten Möglichkeiten, den ionogenen Charakter der Bindung zwischen Zinn und dem negativen Rest zu stärken. Dementsprechend wurde der Perchloratrest mit einem Organozinnradikal verknüpft; gewählt wurde der Triphenylzinnrest.

In den Triphenylzinnhalogeniden ist das Halogen ohne Zweifel homöopolar gebunden. Welcher Natur die Bindung an den Perchloratrest sein würde, konnte allerdings nicht vorausgesagt werden. Wohl besitzt die Perchloratgruppe von allen Oxosäureresten die stärkste Neigung zur ionogenen Bindung, was noch nicht besagt, daß der Perchloratrest nicht doch unter Umständen mit einem Metall eine ausgesprochene homöopolare esterartige Bindung eingehen kann. Dies beweisen die Eigenschaften des Silberperchlorats, das jedenfalls nicht als normales Salz aufgefaßt werden kann. Im Gegensatz zu den typischen Salzen löst es sich in Benzol. Wohl zeigt diese Lösung eine gewisse elektrolytische Leitfähigkeit, aber die erhaltenen Leitfähigkeitskurven beweisen eindeutig, daß in Benzollösung keine normale Dissoziation in Silberionen und Perchlorationen stattfindet. Silberperchlorat stellt in benzolischer Lösung einen anomalen Elektrolyten dar.

Für das vorliegende Problem, die Gewinnung von Einlagerungsverbindungen des vierwertigen Zinns ist es jedoch belanglos, ob der Perchloratrest im Triphenylzinn-perchlorat bereits salzartig gebunden ist. Notwendig ist nur, daß er die Fähigkeit besitzt, als Ion abzudissoziieren. Zur Gewinnung einer Einlagerungsverbindung des Triphenylzinn-perchlorats konnten zwei Wege beschritten werden. 1. Darstellung des Triphenylzinn-perchlorats selbst und darauffolgende Umsetzung mit einer additionsfähigen Verbindung. 2. Darstellung des Triphenylzinn-perchlorats in Gegenwart eines additionsfähigen Stoffes, wobei die Möglichkeit bestand, daß die gewünschte Einlagerungsverbindung direkt erhalten wurde. Der zweite Weg wurde gewählt. Und zwar wurde versucht, eine Einlagerungsverbindung zwischen Triphenylzinn-perchlorat und Pyridin darzustellen durch Umsatz von Triphenylzinn-bromid mit Dipyridin-silberperchlorat in Gegenwart von Pyridin. Dipyridin-silberperchlorat ist noch kaum zur Gewinnung von pyridinhaltigen Perchloraten

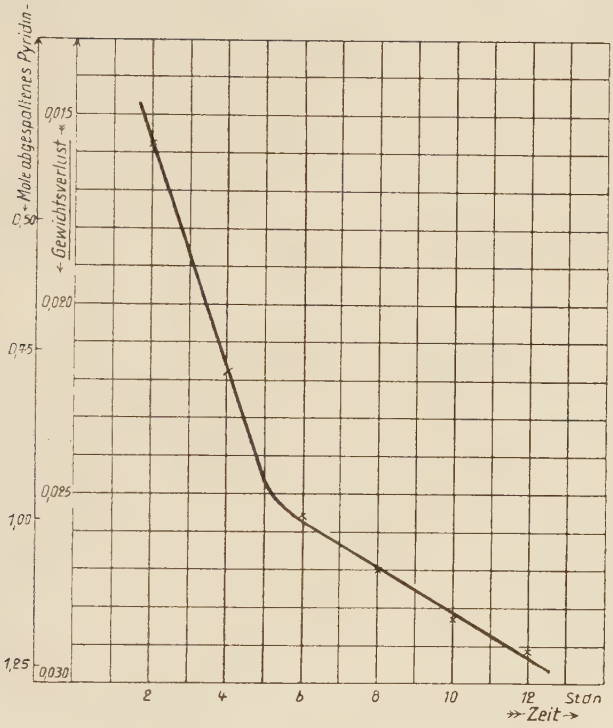
verwendet worden. H. Carlsohn[1]) hat Dipyridin-silberperchlorat mit Brom umgesetzt, und so Dipyridinbrom-perchlorat erhalten. Dies ist die einzige in der Literatur zu findende bisherige Verwendungsweise des Dipyridin-silberperchlorates.

Darstellung und Eigenschaften des Dipyridin-triphenylzinn-perchlorates.

Um Triphenylzinn-bromid mit Dipyridin-silberperchlorat in Reaktion zu bringen, wurden beide Stoffe in einem Gemisch von Chloroform — Pyridin gelöst. Bei der Vereinigung der Lösungen fiel sofort die Pyridinverbindung des Silberbromids aus, die nach dem Absitzen abfiltriert wurde. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat konnte mittels Aethers das Perchlorat als farbloses grobkristallines Pulver ausgefällt werden. Durch wiederholtes Umfällen aus Pyridin-Choroform-Lösung mit Aether ließ sich das Produkt von beigemengtem Dipyridinsilber-bromid befreien. In ausgezeichneter Weise konnte es durch Umkristallisieren aus Azetonitril, in dem es leicht löslich ist, gereinigt werden. Dem Analysenergebnis nach muß es sich um eine Verbindung des Triphenylzinn-perchlorats mit zwei Molekülen Pyridin, also um eine Verbindung von der Formel $(C_6H_5)_3SnClO_4 \cdot 2Py$ handeln. Das Perchlorat entspricht demgemäß bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung der Pyridinverbindung des Triphenylzinn-chlorids. Jedoch sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften grundverschieden von diesen. Zunächst fällt der relativ hohe Schmelzpunkt des Perchlorates, der bei 205° liegt, auf. Weist dieser bereits darauf hin, daß wir in dem Perchlorat eine salzartige Verbindung zu erblicken haben, so wird diese Anschauung durch die übrigen Eigenschaften voll bestätigt. Das Pyridin ist ungleich fester gebunden als in den Pyridinverbindungen der Triphenylzinnhalogenide. Bei normaler Temperatur ist eine spontane Abspaltung des Pyridins aus dem Perchlorat nicht festzustellen. Erst oberhalb 100° beginnt Pyridin mit merkbarer Geschwindigkeit im Vakuum auszutreten. Bei dem thermischen Abbau bei 140° zeigte sich, daß ein Molekül Pyridin lockerer, das andere Molekül dagegen sehr fest gebunden ist, wie dies aus dem Kurvenbild 1 hervorgeht. Diesen Befund kann man dahin deuten, daß dieses zweite Pyridinmolekül zwischen dem zentralen Zinnatom und dem Perchloratrest eingelagert ist, während das erste, leichter abspaltbare Pyridin im Kristallgitter ohne unmittelbare Beziehungen zum Zinnatom eingebaut ist. Unser Perchlorat tritt damit in gewisse Analogie zur Ammonoverbindung des Trimethylzinnchlorids, das nach C. A. Kraus und W. N. Greer[2]) die Formel

1) H. Carlsohn, B. 68, 2211 (1935).

2) C. A. Kraus und W. N. Greer, Am. 45, 3078 (1923).


0,50
0,75
1,00
1,25
0,015
0,020
0,025
0,030
← Gewichtsverlust →
← Mole abgespaltenes Pyridin-
2
4
6
8
10
12
Stan
→ Zeit →

Figur 1.

$(CH_3)_3SnCl \cdot 2NH_3$ besitzt[1]). In dieser Verbindung erweist sich ebenfalls ein Ammoniakmolekül als relativ sehr locker gebunden.

Physikalisch-chemische Kriterien für die Einlagerungsverbindung.

Wenn tatsächlich ein Pyridinmolekül eingelagert ist, so ist es selbstverständlich, daß der Perchloratrest ionogen gebunden sein muß, daß er also als Ion im Kristallgitter als selbständiger Gitterbaustein auftritt. Dementsprechend erfolgt bei der Auflösung des Perchlorates in einem dissoziierend wirkenden Medium, wie Nitrobenzol, eine praktisch vollständige elektrolytische Dissoziaton. Dies beweisen in aller Deutlichkeit die gefundenen elektrischen Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der Konzentration. Sie genügen in ausgezeichneter Weise dem Kohlrauschschen Gesetz:

$$1 - f_\lambda = k \cdot \sqrt{c} = 2{,}066 \cdot \sqrt{c} \quad (1),$$

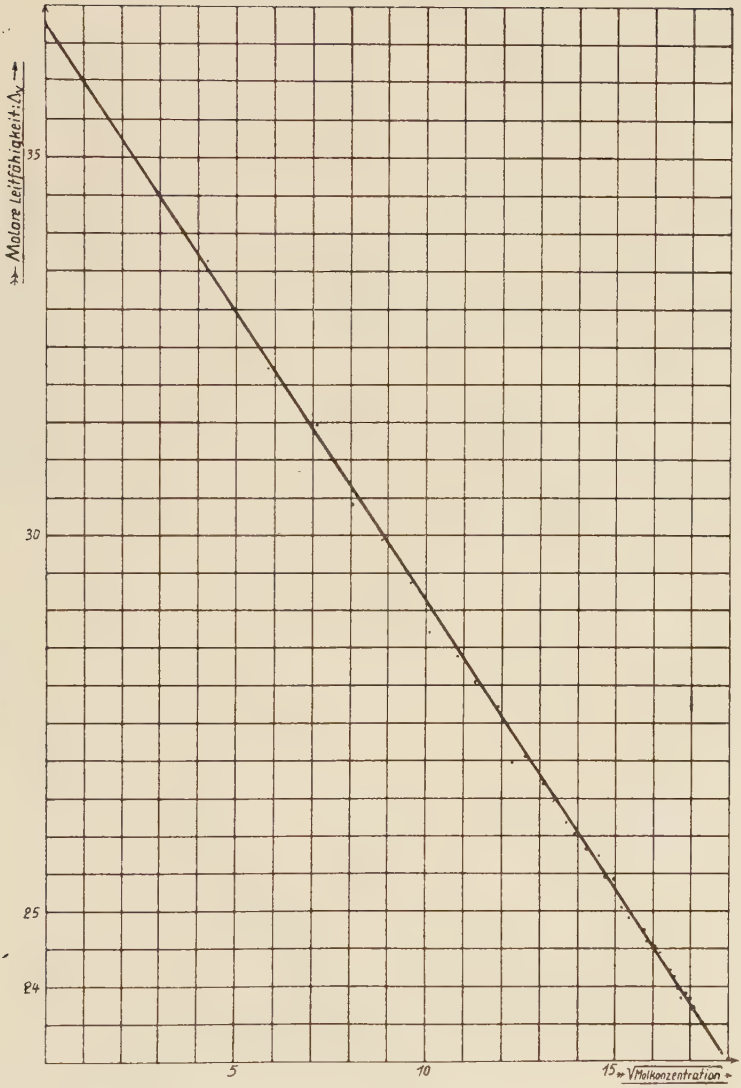
worin $f\lambda$ den Leitfähigkeitskoeffizienten, c die Konzentration und k einen Proportionalitätsfaktor bedeuten. Wie genau diese Beziehung erfüllt wird, geht aus der Abbildung 2 hervor. Die Pyridinverbindung des Triphenylzinn-perchlorats stellt also einen ausgesprochen starken Elektrolyten dar, bei dem die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration in erster Linie auf elektrostatische Behinderung der entgegengesetzt geladenen Ionen zurückzuführen ist[2]). Infolge der elektrolytischen Dissoziation in Nitrobenzollösung werden bedeutend niedrigere Molekulargewichte gefunden, als sie der Formel des Perchlorates entsprechen, wie aus Tabelle 1 (Seite 6) hervorgeht, aus der die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration c zu ersehen ist. Das theoretische Molekulargewicht berechnet sich zu $M_{theoret} = 607{,}4$. Aus den gefundenen Molekulargewichten läßt sich der osmotische Koeffizient berechnen nach der Formel:

$$f_o = \frac{M_{theoret}}{z \cdot M_{gef}} \quad (2).$$

$M_{theoret}$ bedeutet das der Formel entsprechende Molekulargewicht, M_{gef} das gefundene und z ist gleich der Anzahl Ionen, in die 1 Mol des Perchlorates dissoziiert. Da es sich um einen binären Elektrolyten handelt, ist für $z = 2$ zu setzen. Die osmotischen

1) Vgl. dagegen Trimethylzinn-bromid, das nur ein Mol Ammoniak addiert; C. A. Kraus und W. V. Sessions Am. 47, 2361 (1925).

2) Vgl. dagegen Trimethylzinn-chlorid, das sich in alkoholischer Lösung wie ein schwacher Elektrolyt verhält, bei dem das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz annähernde Gültigkeit besitzt.


Λ = Molare Leitfähigkeit: Λv
35
30
25
24
5
10
15
√Molkonzentration

Figur 2.

Koeffizienten sind in Spalte 3 der Tabelle 1 zu finden. Aus den osmotischen Koeffizienten kann man die Leitfähigkeitskoeffizienten nach folgender Formel berechnen:

$$f_\lambda = \frac{z \cdot f_o - 1}{z - 1} \qquad (3).$$

Diese Formel kann streng genommen nur für solche Elektrolyte angewandt werden, bei denen ein wirkliches Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem ungespalteten Molekül und den Ionen des Elektrolyten besteht, was in unserem Falle sicher nicht der Fall ist. Jedoch zeigt die Erfahrung, daß der durch Leitfähigkeitsmessungen direkt bestimmte Leitfähigkeitskoeffizient stets größenordnungsmäßig übereinstimmt mit dem aus dem osmotischen Koeffizienten nach obiger Formel berechneten Leitfähigkeitskoeffizienten. Ein Vergleich der aus f_0 berechneten Werte $f\lambda$ (Tab. I Spalte IV) mit den aus den elektrischen Leitfähigkeiten ermittelten Leitfähigkeitskoeffizienten $\Lambda v/\Lambda\infty$ (Spalte V) bestätigt dies. Diese hinlängliche Übereinstimmung beweist, daß die Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen miteinander in Einklang stehen.

Tabelle I.

$c \cdot 10^2$	M_{gef}	f_o	f_λ	$\Lambda v/\Lambda\infty$
1,08	345	0,880	0,759	0,788
2,47	360	0,843	0,685	0,675
3,70	370	0,821	0,641	0,614

Nachweis des Perchlorations in der neuen Verbindung.

Die salzartige Bindung des Perchloratrestes läßt sich ferner an dem Eintreten charakteristischer Ionenreaktionen erkennen. Versetzt man z. B. eine alkoholische Lösung des Perchlorates mit einer ebensolchen Lösung geschmolzenen Kaliumacetates, so fällt sofort das sehr schwer lösliche Kaliumperchlorat aus. Auch in der Acetonitrillösung des Perchlorates sind Perchlorationen nachweisbar. Denn versetzt man eine solche Lösung mit Kaliumjodid in Acetonitril gelöst, so fällt ebenfalls Kaliumperchlorat aus.

Chemische Umsetzungen als Beweise für das Vorhandensein eines Triphenylzinnderivates.

Während die physiko-chemische Untersuchung des Perchlorates in jeder Beziehung die Auffassung stützt, daß das Reaktionsprodukt, welches bei dem Umsatz von Triphenylzinn-bromid mit Dipyridinsilberperchlorat erhalten wird, als Pyridineinlagerungsverbindung des normalen Triphenylzinn-perchlorates zu betrachten ist, so lassen die außergewöhnlichen chemischen Eigenschaften des Perchlorats daran zunächst erhebliche Zweifel aufkommen. Jedoch konnte diese Frage auf rein chemischem Wege zugunsten der bisher vertretenen Auffassung entschieden werden, wie im folgenden gezeigt werden soll. Versetzt man die Lösung eines Triphenylzinnhalogenides in Alkohol mit Alkalilauge, so erhält man in glatter Reaktion Triphenylzinn-hydroxyd. Im gleichen Sinne verläuft die Reaktion der Pyridinadditionsverbindung. Die Reaktion verläuft auch dann nicht anders, wie ein besonderer Versuch bewies, wenn der Umsatz bei Siedehitze vollzogen wird; zu einem ganz anderen Ergebnis gelangt man jedoch, wenn man Dipyridintriphenylzinn-perchlorat in der Siedehitze mit alkoholischem Aetznatron behandelt. Hierbei scheidet sich allmählich ein farbloser, oft gelb werdender Niederschlag ab. Aus dem Filtrat lassen sich geringe Mengen Tetraphenylzinn gewinnen (aus 1 g Substanz etwa 12 mg). Das in Alkohol unlösliche Reaktionsprodukt ist kein Derivat des Triphenylzinns. Überraschenderweise ist es eine rein anorganische Zinnverbindung, die sich in Wasser mit alkalischer Reaktion löst. Legte dieser Befund bereits die Vermutung nahe, daß es sich um ein Natriumstannat handelte, so wurde dies durch die Analyse vollauf bestätigt. Natrium und Zinn stehen im Verhältnis 2 : 1. Hieraus und aus den Absolutwerten von Zinn und Natrium kann geschlossen werden, daß es sich um ein wasserhaltiges Natriummetastannat handelt. Die quantitative Durchführung der Reaktion zeigte weiter, daß fast sämtliches Zinn (96,7%) des Ausgangsproduktes in das Natriumstannat übergeführt wird. Eine derartige Reaktion ist bei Triphenylzinnverbindungen noch nicht beobachtet worden. Das in geringer Menge erhaltene Tetraphenylzinn kann nicht etwa als Zwischenprodukt angesehen werden, da Tetraphenylzinn gegenüber Alkali in alkoholischer Lösung durchaus stabil ist. In wesentlich größerer Ausbeute wird Tetraphenylzinn erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Perchlorates in der Kälte allmählich ein Aequivalent wäßrige halbnormale Natronlauge tropfen läßt. Das gebildete Tetraphenylzinn scheidet sich hierbei sofort ab. 57% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Zinns werden in Form von Tetraphenylzinn erhalten. Wird die Reaktion statt in alkoholischer in Pyridinlösung ausgeführt, so kommt man praktisch

zu dem gleichen Ergebnis. Die Bildung des Tetraphenylzinns kann als ein Ergebnis einer Disproportionierungsreaktion betrachtet werden. Als zweites Reaktionsprodukt dürfte ein Alkalistannat entstehen.

Tetraphenylzinn läßt sich aus dem Perchlorat auch noch auf andere Weise gewinnen. Versetzt man die Lösung des Perchlorats in Azetonitril unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß mit absolutem Benzol, so entsteht eine Fällung von Pyridiniumperchlorat. Aus dem Filtrat kann nach dem Eindunsten zur Trockene neben geringen Mengen Ausgangsmaterials Tetraphenylzinn isoliert werden. Die Mengen des entstehenden Pyridiniumperchlorates und Tetraphenylzinns stehen im Molekularverhältnis 1 : 1. Daraus ist zu schließen, daß ein Benzolmolekül jeweils mit einem Perchloration unter Bildung von Perchlorsäure und eines Phenylions reagiert. Während die gebildete Perchlorsäure mit dem eingelagerten Pyridin Pyridiniumperchlorat bildet, vereinigt sich das negative Phenylion mit dem positiven Triphenylzinnion zu Tetraphenylzinn.

Auch beim Zufügen von Aether zu der Lösung des Perchlorates in Azetonitril kann Pyridiniumperchlorat ausgefällt werden, aber nur dann, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, wie in einer Reihe von Versuchen gezeigt werden konnte. Danach geht der Bildung von Pyridiniumperchlorat eine Hydrolyse voraus.

Die bisher beschriebenen Umsetzungen mit dem Perchlorat lassen es als kaum glaublich erscheinen, daß es den unveränderten Triphenylzinnrest enthält. Doch war es möglich, hierfür den Beweis zu liefern. Versetzt man die alkoholische Lösung des Perchlorates mit konzentrierter Salzsäure, so fällt in fast quantitativer Ausbeute Triphenylzinnchlorid aus. Bei der Reaktion des Perchlorates gelöst in absolutem Alkohol oder Azetonitril mit Kaliumjodid konnte Triphenylzinn-jodid erhalten werden, das größtenteils in Form seiner Pyridinverbindung anfällt. Es gelingt also durch einfache und durchsichtige Reaktionen, aus dem Perchlorat Triphenylzinnhalogenide darzustellen. Somit ist der Beweis geliefert, daß unser Perchlorat tatsächlich den unveränderten Triphenylzinnrest enthält, und somit als Pyridineinlagerungsverbindung des normalen Triphenylzinn-perchlorates zu betrachten ist. Auch die zugehörige Base, das Triphenylzinn-hydroxyd, konnte schließlich aus dem Perchlorat gewonnen werden. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Perchlorates mit wäßrigem Ammoniak, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der sich als Triphenylzinn-hydroxyd erweist. Auf diese Weise lassen sich 94% der Theorie isolieren. Als Nebenprodukt erhält man noch Spuren einer anderen, in Alkohol unlöslichen Zinnverbindung.

Zusammenfassung.

Während die Gewinnung von Triphenylzinnhalogeniden und Triphenylzinn-hydroxyd aus dem Perchlorat auf Grund unserer Anschauung über seine Struktur als selbstverständlich erscheint, so sind die Disproportionierungsreaktionen und die Spaltung durch siedendes alkoholisches Alkali überraschend. Sie stehen bisher in der Chemie der organischen Zinnverbindungen ziemlich isoliert da. Verwandte Erscheinungen sind lediglich durch die Arbeiten von P. Pfeiffer[1]) über die Reaktionen der Methylstannonsäure $H_3C \cdot Sn\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ bekanntgeworden, die sich beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali unter Bildung von Dimethylstannon $(H_3C)_2SnO$ disproportioniert. Ohne Zweifel beruhen die eigenartigen Reaktionen unseres Perchlorates mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali auf dem Vorhandensein des Triphenylzinn-pyridinium-ions. Nur so ist es zu erklären, daß sich Dipyridin-triphenylzinn-chlorid, welches keine Einlagerungsverbindung darstellt, so vollkommen anders als das Perchlorat verhält. Es wäre zu untersuchen, ob Pyridin-trimethylzinn-chlorid, das wahrscheinlich als Einlagerungsverbindung $[(CH_3)_3SnPy]Cl$ aufzufassen ist, ähnliche Eigenschaften zeigt wie unser Perchlorat.

Überblicken wir die Gesamtergebnisse, so können wir sagen, daß mit der Darstellung des Dipyridin-triphenylzinn-perchlorates und seiner Charakterisierung als Einlagerungsverbindung das für die vorliegende Arbeit gesteckte Ziel erreicht worden ist. Meine Ergebnisse ermuntern zu analogen Untersuchungen in der Reihe des Germaniums und Bleis. Auch von diesen Elementen, sofern sie in vierwertigem Zustande vorliegen, sind bisher keine Komplexverbindungen erhalten worden, die mit Sicherheit als Einlagerungsverbindungen anzusprechen sind.

---

1) P. Pfeiffer und R. Lehnhardt, B. 36, 1057 (1903).

Praktischer Teil.

Darstellung von Tetraphenylzinn.[1])

Aus 100 g frisch destilliertem Brombenzol in 400 ccm absoluten Aether und 15 g getrockneten Magnesiumspänen wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Wenn alles Magnesium in Lösung gegangen ist, gibt man eine benzolische Lösung von 25 g Zinntetrachlorid tropfenweise unter Eiskühlung zu der Grignard-Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man 2½ Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird aus dem Reaktionsgemisch durch Eis und verdünnte Salzsäure das Tetraphenylzinn als weißes Pulver abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man prismatische, farblose Nadeln, die nach dem Trocknen über Paraffin im Vakuumexsikkator bei 225° schmelzen, während in der angeführten Literatur[1]) als Schmelzpunkt 220° angegeben ist. Ausbeute: 25 g.

Darstellung von Triphenylzinn-chlorid.[2])

64 g (0,15 Mol) Tetraphenylzinn und 13,1 g (0,05 Mol) frisch destilliertes Zinntetrachlorid werden im Ölbad am Rückflußkühler innerhalb ½ Stunde allmählich auf 205—210° erhitzt, bei dieser Temperatur 3 Stunden gehalten und schließlich noch 3 Stunden bei 150—160° stehen gelassen. Die braune, flüssige Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit der etwa siebenfachen Menge absolutem Aether mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der erhaltenen ätherischen Lösung kristallisiert nach dem Filtrieren und Einengen das Triphenylzinn-chlorid aus. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man reines Triphenylzinn-chlorid vom Schmelzpunkt 105—106°.[3]) Ausbeute: 45 g.

---

1) P. Pfeiffer und K. Schnurmann, B. 37, 319 (1904).

2) K. A. Kozeschkow u. Mitarb., B. 67, 1348 (1934).

3) Nach P. Pfeiffer, A. 376, 341 (1910) schmilzt reinstes Triphenylzinn-chlorid bei 112—113°.

Darstellung des Triphenylzinn-bromids aus dem Triphenylzinn-chlorid.

Das erhaltene Triphenylzinn-chlorid wird in Aether gelöst und mit 5 ccm 30%iger Natronlauge 1 Stunde lang intensiv geschüttelt. Dabei erhält man eine Suspension des in Aether sehr schwer löslichen Triphenylzinn-hydroxyds. Dieses bringt man durch Zugabe von gereinigter 48%iger Bromwaserstoffsäure unter Schütteln in Lösung. Aus der abgetrennten ätherischen Lösung kristallisiert nach dem Einengen das Triphenylzinn-bromid schmelzpunktsrein aus. Ausbeute: 38 g. Schmp. 120°.

Darstellung des Dipyridin-silberperchlorats.[1])

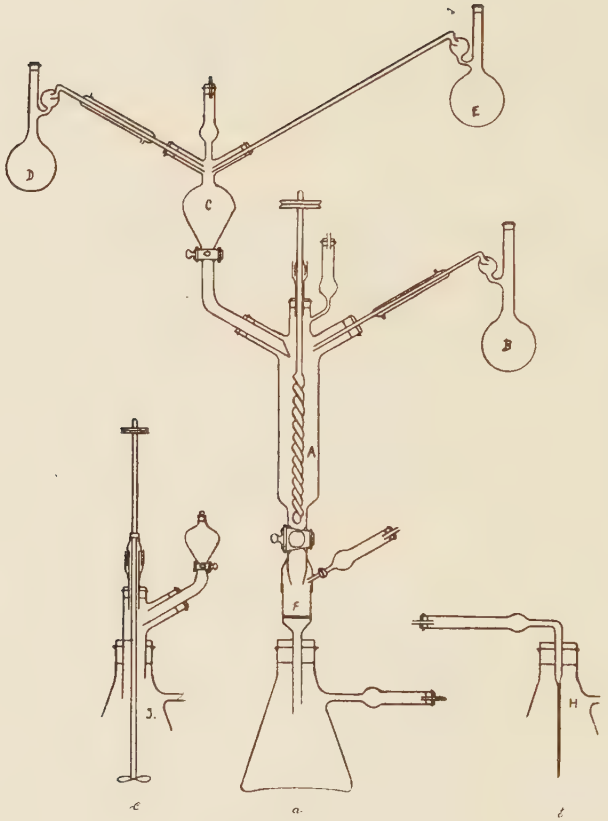
11 g Silbernitrat — als 20%ige wäßrige Lösung — werden mit 33 g Pyridin versetzt. Daraus wird Dipyridin-silberchlorat mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumperchlorat ausgefällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung wird in einem Chloroform-Pyridin-Gemisch (5 : 1) gelöst, filtriert und unter mechanischem Rühren das Salz mit Aether wieder ausgefällt, abfiltriert und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Salz ist völlig rein und luftbeständig.

Umsetzung von Triphenylzinn-bromid mit Dipyridin-silberperchlorat.

Die Reaktion wird in einer Glasapparatur (Fig. 3) ausgeführt, die durch Abheizen in einem scharf getrockneten Wasserstoffstrom getrocknet wird. 10 g Triphenylzinn-bromid werden im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann in den Reaktionsraum A eingeführt. Aus dem Kolben B werden nun 200 ccm absolutes Chloroform[2]) nach A überdestilliert und unter Rühren das Triphenylzinn-bromid im Chloroform gelöst. In den Tropftrichter C gibt man 9 g trocknes Dipyridin-silberperchlorat, destilliert aus D ca. 50 ccm Chloroform, aus dem Kolben E ebenfalls 50 ccm über Phosphorpentoxyd getrocknetes Pyridin hinzu und löst in dem Gemisch durch vorsichtiges Schütteln. Diese Lösung läßt man nun tropfenweise unter Rühren in das Reaktionsgefäß A einlaufen. Dabei scheidet sich Silberbromid grobflockig ab. Man läßt im Dun-

1) H. Carlsohn, B, 68, 2211 (1935).

2) Nach dem Waschen mit Sodalösung, Wasser und Trocknen über geschmolzenem Chlorkalzium wird mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und dann destilliert.



Figur 3.

keln absetzen und filtriert dann durch das Glasfilter F, wäscht mit etwas Chloroform durch Hinzudestillieren aus B nach und saugt dann trocken. Dann ersetzt man das Filter durch den Aufsatz H und engt das Filtrat im Vakuum auf die Hälfte ein. Nun wird H durch I ersetzt und unter intensivem Rühren absoluter Aether langsam zufließen gelassen. Das hierdurch ausgefällte Salz wird abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 12 g.

Zur Reinigung wird die Substanz — in der Apparatur Fig. 3 — unter Feuchtigkeitsausschluß in Pyridin-Chloroform (1 : 3) gelöst, filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingeengt, mit Aether wieder ausgefällt und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. 205°.

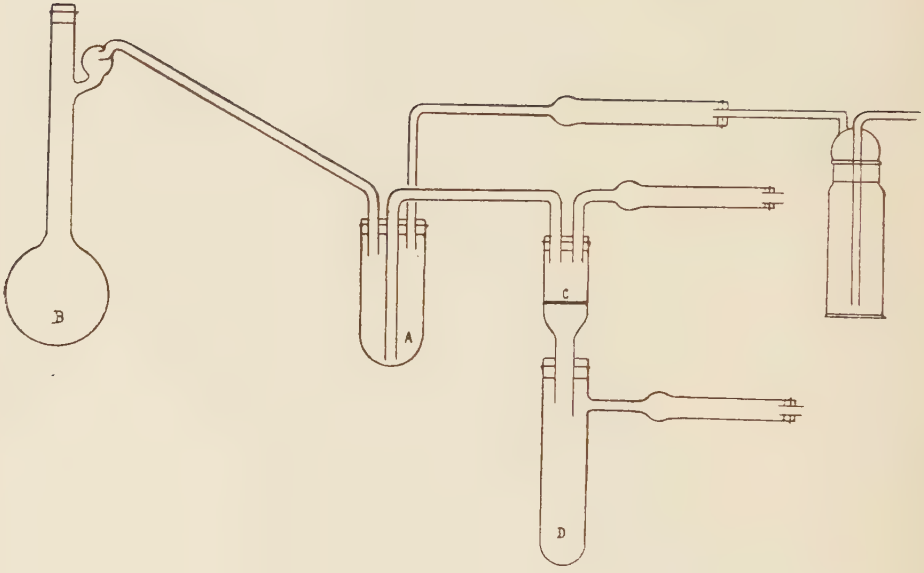
Löslichkeitsbestimmungen:

	Kälte:	Hitze:
Essigsäureanhydrid:	sl	ll
Eisessig:	ll	ll
Pyridin:	ll	ll
Azetonitril:	ll	ll
Chloroform:	ul	ul
Methylenchlorid:	ul	ul
Nitrobenzol:	ll	ll
Ameisensäure:	ul	sl
Aether:	ul	ul
Formamid:	ll	ll
Wasser:	ul	ul
Alkohol:	ll	ll
Benzol:	ul	ul
Toluol:	ul	ul
Azeton:	ll	ll
Dioxan:	ll	ll
Ligroin:	ul	ul

(ul = unlöslich, sl = schwer löslich, ll = leicht löslich)

Analyse des Umsetzungsproduktes.

2,467 mg Sbst.: 4,975 mg CO_2, 0,960 mg H_2O.
3,518 mg, 4,490 mg Sbst.: 0,137 ccm N (22,5° 753 mm),
0,1813 ccm N (21° 728 mm).
0,2015 g, 0,2022 g Sbst.: 0,0476 g, 0,0476 g SnO_2
$C_{28}H_{25}O_4N_2ClSn$:
Gef: C: 55,00, H: 4,35, N: 4,46, 4,49, Sn: 18,60, 18,50.
Ber: C: 55,20, H: 4,15, N: 4,62, Sn: 19,50.



Figur 4.

Aus Azetonitril läßt sich die Substanz unverändert umkristallisieren, wie aus der Analyse des umgelösten Produktes hervorgeht.

Umlösen des Perchlorates.

Da die Substanz in Lösung gegen Spuren Wassers sehr empfindlich ist, wird das Umlösen aus Azetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Apparatur Fig. 4 ausgeführt. Die Apparatur wird vorher durch Einleiten eines scharf getrockneten Luftstroms und durch Abheizen getrocknet. Zu der Substanz, die sich in A befindet, wird aus dem Destillierkolben B über Phosphorpentoxyd getrocknetes Azetonitril destilliert. Durch Erwärmen in einem Wasserbad wird sie in Lösung gebracht und das Ungelöste auf dem Glasfilter C abfiltriert. Das klare Filtrat wird durch Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt, wobei allmähliche Kristallisation erfolgt. Nach etwa 12 Stunden wird die Mutterlauge von den Kristallen abgegossen und diese im Vakuum getrocknet. Farblose, unregelmäßige, wahrscheinlich monokline Blättchen mit starker Doppelbrechung und starker Dispersion; Schmp. 205° nach vorhergehendem Sintern bei 198°. Die Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten im Vakuumexsikkator das gleiche kristalline Produkt vom Schmp. 205°.

Zur Perchloratbestimmung wurden 0,2200 g Substanz in 5 ccm Alkohol gelöst, mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 0,10 g geschmolzenem Kaliumazetat versetzt, nach 2stündigem Aufbewahren in einem verschlossenen Erlenmeyer-Kolben durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene gedampft und zur Umwandlung des Azetates in das Hydroxyd mit wäßrigem Ammoniak mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die weiße pulvrige Substanz wurde durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 0,1284 g. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol löste sich alles bis auf einen Rückstand von 0,0126 g. Nach dem Abdunsten der alkoholischen Lösung verblieben 0,1158 g Triphenylzinn-hydroxyd als Rückstand.

Analyse der umgelösten Substanz.

4,647 mg Sbst.: 9,345 mg CO_2; 1,770 mg H_2O
3,101 mg Sbst.: 0,121 ccm N (20° 751 mm)
0,2200 g Sbst.: 0,0496 g $KClO_4$
0,2006 g Sbst.: 0,0490 g SnO_2
$C_{28}H_{25}O_4N_2ClSn$
Ber: C: 55,20, H: 4,15, N: 4,62, ClO_4: 16,37, Sn: 19,50,
Gef: C: 54,85, H: 4,26, N: 4,48, ClO_4: 16,18, Sn: 19,24.

Verhalten der Substanz beim Erhitzen im Vakuum.

Eine abgewogene Menge Substanz wird in der Trockenpistole unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei der Temperatur des siedenden Xylols getrocknet. In Abständen von 2 Stunden wird der Gewichtsverlust bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Schiffchen leer: 24,4244 g
Schiffchen + Sbst.: 24,6218 g

Zeit h	Schiffchen + Subst. g	Substanz g	Gewichtsverlust g	Gewichtsverlust %
0	24,6218	0,1974		
2	24,6060	0,1816	0,0158	8,00
4	24,6000	0,1756	0,0218	11,04
6	24,5961	0,1717	0,0257	12,02
8	24,5948	0,1704	0,0270	13,68
10	24,5935	0,1691	0,0283	14,34
12	24,5926	0,1682	0,0292	14,80

Siehe dazu Fig. 1.

Bei längerem Erhitzen beginnt die Substanz zu sublimieren. Sie ist in allen Lösungsmitteln — außer in Pyridin — unlöslich. Aus der Pyridinlösung wird mit Aether wieder unser Perchlorat vom Schmp. 205° ausgefällt.

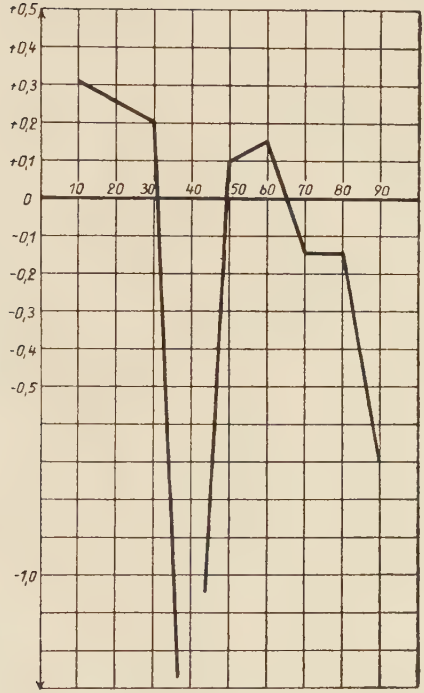
Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol.

Zur Ermittlung der kryoskopischen Konstante des Nitrobenzols wurde die durch Lösen von Triphenylzinn-bromid (Schmp. 120°) hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

0,1314 g, 0,2657 g, 0,3293 g $(C_6H_5)_3$ SnBr in 24,70 g Nitrobenzol,
Δ : 0,093°, 0,187°, 0,233°.
k Gef.: 7,517, 7,475, 7,515
Mittel: 7,502
∞7,5

Molekulargewicht der Substanz:

0,1238 g, 0,2836 g, 0,4262 g Sbst.
in 22,79 g Nitrobenzol,
Δ : 0,118°, 0,259°, 0,379°.
M: 345,3, 360,4, 370,1.



Figur 5.

Elektrische Leitfähigkeit der Substanz gelöst in reinem Nitrobenzol.[1])

Die molare Leitfähigkeit wird nach der bekannten Methode von F. Kohlrausch bestimmt.

Die Platinelektroden des Widerstandsgefäßes werden nach den Angaben von Ostwald-Luther[1]) für die Messungen vorbereitet.

Der verwendete Meßdraht wird unter Benutzung der Wheatstoneschen Brückenschaltung kalibriert. Die dabei erhaltenen Korrekturen für die einzelnen Meßdrahtstellen werden graphisch zusammengestellt (siehe Fig. 5).

Die Widerstanmskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes wird mit n/50 KCl-Lösung bei 25° C bestimmt. Das Leitfähigkeitsgefäß mit der n/50 KCl-Lösung befindet sich in einem Thermostaten, der mit Wasser von 25 ± 0,1° C gefüllt ist. Die Meßschaltung ist die bekannte nach Wheatstone. Zunächst wird durch Verändern des bekannten Widerstandes die für die Messung günstigste Stelle des Meßdrahtes ausprobiert. Bei der eigentlichen Messung wird das Tonminimum sowohl von der rechten als auch von der linken Seite des Meßdrahtes her eingeschachtelt. Die Mitte des so abgegrenzten Intervalls ergibt den gemessenen Brückenwert a. Der Mittelwert von 3 Messungen ergibt nach Fig. 5 korrigiert die Grundlage für die Berechnung der Leitfähigkeit L. Dann erneuert man die n/50 KCl-Lösung im Leitfähigkeitsgefäß und führt die angegebenen Messungen für die Bestimmung von L nochmals aus.

Die spezifische Leitfähigkeit einer n/50 KCl-Lösung wird aus Ostwald-Luther zu 0,002768 entnommen[1]).

	Bekannter Widerstand A	a gef.	a Mittel	a korrig.	Gefundener Widerstand B	L = 1/B
1	200	51,05 51,05 51,10	51,06	51,17	190,85	0,005238
2	200	51,05 51,05 51,00	51,04	51,15	191,00	0,005236

1) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Mess. 4. Aufl., S. 508.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
g Subst. in 20ccm Lsg.	Konzentrat. m Mol/l.	$\sqrt{\text{Mol Konzentrat.}}$ $\times 10^{-2}$	Bekannter Widerstd. A.	a gefunden	a Mittelwert	a Korr.	gefund. Widerstd. B	$L=\frac{1}{B}$ $\times 10^{-8}$	$\lambda = L \cdot c$ $\times 10^{-8}$	Λv	Λv Korr.	$fh=\frac{\Lambda v \text{ K.}}{\Lambda \infty}$
0,000	0,0000								0,000 02		$\Lambda \infty$ 36,73	
0,0212	1,745	4,18	2000	17,90 17,90 17,90	17,90	18,16	9010,2	0,1110	0,0587	33,62	33,56	0,914
0,0413	3,400	5,83	2000	29,10 29,10 29,10	29,10	29,30	4826,3	0,2072	0,1095	32,21	32,27	0,879
0,0604	4-972	7,05	1500	30,75 30,80 30,75	30,77	30,77	3375,3	0,2963	0,1566	31,49	31,34	0,853
0,0786	6,470	8,04	1000	29,90 26,90 26,95	26,91	27,12	2686,6	0,3722	0,1967	30,41	30,58	0,833
0,0959	7,891	8,89	2200	49,60 49,60 49,60	49,60	49,60	2235,6	0,4473	0,2364	29,95	29,95	0,815
0,1123	9,244	9,62	2200	52,95 52,95 52,95	52,95	53,06	1946,3	0,5138	0,2715	29,37	29,38	0,800
0,1280	10,537	10,03	2100	54,40 54,50 54,50	54,46	54,58	1747,8	0,5722	0,3024	28,70	29,06	0,791
0,1428	11,755	10,84	2000	55,70 55,70 55,70	55,70	55,83	1582,4	0,6320	0,3340	28,41	28,45	0,775
0,1569	12,915	11,36	1900	56,45 56,45 56,45	56,45	56,58	1458,1	0,6858	0,3625	28,07	28,05	0,764
0,1703	14,018	11,84	1800	56,80 56,80 56,80	56,80	56,94	1360,9	0,7348	0,3883	27,70	27,67	0,753
0,1828	15,014	12,27	1700	57,00 57,00 57,00	57,00	57,14	1274,9	0,7844	0,4051	26,92	27,37	0,745
0,1949	16,048	12,67	1700	58,15 58,15 58,15	58,15	58,29	1216,8	0,8218	0,4343	27,07	27,07	0,737
0,2064	16,991	13,04	1600	57,80 57,80 57,85	57,81	57,95	1160,8	0,8615	0,4543	26,74	26,74	0,728
0,2173	17,888	13,37	1600	58,75 58,75 58,80	58,76	58,91	1115,7	0,8963	0,4737	26,48	26,52	0,722
0,2276	18,736	13,69	1500	58,00 58,05 58,05	58,04	58,19	1078,0	0,9276	0,4903	26,17	26,28	0,716
0,2374	19,543	13,98	1400	57,25 57,25 57,30	57,26	57,40	1039,6	0,9619	0,5084	26,02	26,06	0,710

Abb. 6.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
0,2467	20,308	14,25	1200	54,25 54,25 54,30	54,27	54,39	1006,7	0,9934	0,5250	25,85	25,85	0,704
0,2556	21.040	14,51	1000	50,50 50,50 50,55	50,51	50,61	975,9	1,0247	0,5415	25,74	25,64	0,698
0,2640	21,732	14,74	1000	51,10 51.10 51,05	51,09	51,19	954,4	1,0477	0,5537	25,48	25,48	0,694
0,2720	22,391	14.96	1000	51,75 51,75 51,70	51,74	51,85	928,5	1,0771	0,5692	25,42	25,32	0,689
0,2796	23.016	15.17	1000	52,10 52,10 52,05	52,08	52,19	916,6	1,0909	0,5766	25,05	25,16	0,685
0,2868	23,609	15.37	1000	52,55 52,55 52,60	52,57	52,69	898,8	1,1127	0,5880	24,91	25,00	0,681
0,2932	24,136	15,54	900	50,40 50,40 50,45	50,41	50,51	881,2	1,1349	0,5998	24,85	24,85	0,677
0,2997	24,671	15.71	900	50,85 50,85 50,85	50,85	50,95	866,0	1,1547	0,6103	24,74	24,74	0,674
0,3059	25,181	15.87	900	51,25 51,25 51,25	51,25	51,36	852,4	1,1731	0,6200	24,62	24.62	0,670
0,3118	25,667	16,02	900	51,65 51,65 51,60	51,64	51,74	840.2	1,1902	0,6290	24,51	24,49	0,667
0,3174	26,128	16,16	900	51,95 52,00 52,00	51,99	52,10	827,3	1,2087	0,6388	24,45	24,39	0,664
0,3227	26,564	16,30	900	52,25 52,25 52,20	52,23	52,34	819,5	1,2203	0,6449	24.28	24.28	0,661
0,3278	26.984	16.43	800	49,65 49,65 49 65	49,65	49.71	809,6	1,2352	0,6528	24,19	24,19	0.659
0,3326	27,389	16,55	800	49,90 49 90 49,85	49,89	49.98	800.8	1,2488	0,6600	24,11	24,11	0,656
0,3372	27,758	16,66	800	50,10 50 05 50,10	50,09	50,19	794,6	1,2586	0,6652	23,96	24,02	0,654
0,3415	28,112	16,77	800	50.30 50,30 50,30	50,30	50,40	787,4	1,2701	0,6712	23,87	23,94	0,652
0,3452	28,417	16,86	800	50 55 50,60 50,60	50,58	50,68	778,9	1,2838	0,6785	23,88	23.85	0,649
0,3491	28,737	16,95	800	50.80 50,75 50.80	50,78	50,88	772,1	1,2952	0,6845	23,82	23,80	0,648
0,3528	29,042	17,04	800	50,95 50,90	50,91	51,01	767,7	1,3026	0,6884	23,70	23,70	0,645

Abb. 6.

Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes beträgt dann:

$$c_1 = \frac{\lambda}{L_1} = \frac{0{,}002768}{0{,}005238} = 0{,}5284$$

$$c_2 = \frac{\lambda}{L_2} = \frac{0{,}002768}{0{,}005236} = 0{,}5287$$

$$c = 0{,}5285$$

Die Leitfähigkeitsmessungen der Substanz werden in chemisch reinem Nitrobenzol[1]) bei 25 ± 0,1° C ausgeführt. Zunächst werden 20 ccm Nitrobenzol in das Leitfähigkeitsgefäß eingefüllt. Dann ersetzt man 1 ccm davon durch 1 ccm einer Lösung von 1,0600 g Sbst. in 50 ccm Nitrobenzol, durchmischt die Lösung gut und bestimmt dann die Leitfähigkeit nach dem oben angegebenen Verfahren. Die so erhaltenen Meßdaten und die daraus berechnete molare Leitfähigkeit sind in den Spalten 1—11 der Tabelle Fig. 6 zusammengestellt. Zur Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten $f\lambda$ benötigt man die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\Lambda\infty$. Diese wird graphisch extrapoliert unter Anwendung des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes:

$$\Lambda\infty - \Lambda v = k \cdot \sqrt{c}$$

In das Koordinatensystem der Figur 2 sind die gefundenen Werte für die molare Leitfähigkeit auf der Ordinate als Funktion der Quadratwurzel aus der Molkonzentration c eingetragen. Durch diese so erhaltene Punktreihe legt man eine gerade Linie, die bei dem Leitfähigkeitswert $\Lambda = 36{,}73$ die Ordinate schneidet. Daraus ergibt sich der Wert:

$$\Lambda\infty = 36{,}73.$$

Die gezeichnete Gerade ergibt gleichzeitig die korrigierten Werte für die molare Leitfähigkeit. Der Leitfähigkeitskoeffizient $f\lambda$ ist in die Spalte 13 der Fig. 6 für die jeweilige Konzentration eingetragen.

Verhalten der gelösten Substanz gegen feuchten Aether.

Die Substanz wird in Azetonitril (über Phosphorpentoxyd destilliert) gelöst. Diese Lösung wird tropfenweise unter Rühren mit nicht „vorgetrocknetem" Aether versetzt. Dabei fällt eine farblose kristalline Substanz aus vom Schmp. 285°. Gemischt mit Pyridinium-

1) Zweimal destilliert über geschmolzenem Chlorkalzium und dann bei + 5° ausgefroren.

perchlorat zeigt die Substanz keine Schmelzpunksdepression. Es handelt sich also um Pyridiniumperchlorat, was durch die ClO_4-Bestimmung bestätigt wird:

0,0892 g Sbst.: 0,0680 g $KClO_4$

$C_5H_5N \cdot HClO_4$ · Gef. 19,55% Cl

Ber. 19,86% Cl.

Aus 0,6836 g Sbst. wurden 0,1788 g Pyridiniumperchlorat erhalten, entsprechend 88,48% des gesamten ClO_4-Gehaltes.

Verhalten der gelösten Substanz gegen vorgetrockneten Aether.

Die Lösung der Substanz in Azetonitril wird tropfenweise unter Rühren mit Aether versetzt, der über Chlorkalzium getrocknet war. Dabei fällt eine kleinere Menge Pyridiniumperchlorat aus (identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt). 0,3513 g Sbst. ergeben 0,0494 g Pyridiniumperchlorat, entsprechend 47,58% des gesamten ClO_4-Gehaltes. Das Filtrat wird zur Trockene eingedunstet und liefert 0,3020 g Rückstand.

Verhalten der gelösten Substanz gegen absoluten Aether unter Feuchtigkeitsausschluß.

Benutzt wurde eine Apparatur, wie sie Fig. 7 zeigt. Sie wurde getrocknet durch Abheizen und Durchleiten eines scharf getrockneten Wasserstoffstromes. Die Substanz wird in A eingefüllt. Von B aus wird über Phosphorpentoxyd getrocknetes Azetonitril nach A destilliert und die Substanz unter Rühren aufgelöst. Aus dem Destillierkolben C wird absoluter, über Natrium getrockneter Aether in den Tropfrichter D destilliert. Von hier tropft er langsam in die Lösung der Substanz in A unter gleichzeitigem Rühren ein. Dabei fällt eine sehr geringe Menge von Pyridiniumperchlorat aus. Diese wird auf dem Glasfilter E abfiltriert, über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

0,0998 g, 0,5329 g Sbst. ergeben 0,0065 g, 0,0080 g Pyridiniumperchlorat entspr. 22,04%, 5,08% des gesamten ClO_4-Gehaltes. Der Trockenrückstand des Filtrates beträgt: 0,0900 g, 0,5230 g. Er zeigt mit dem Ausgangsprodukt gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Verhalten der gelösten Substanz gegen trockenes Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß.

Benutzt wird wieder die gleiche Apparatur (Fig. 7). Sie wird getrocknet durch Abheizen und Durchleiten eines scharf getrockneten Wasserstoffstromes. Die Substanz wird in A eingefüllt. Von B aus wird über Phosphorpentoxyd getrocknetes Azetonitril nach A destilliert und die Substanz unter Rühren aufgelöst. Aus dem Destil-

lierkolben C wird gereinigtes, über Natrium getrocknetes Benzol in den Tropfrichter D destilliert. Von hier läßt man es langsam unter Rühren in die Lösung der Substanz in A eintropfen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Fällung läßt man absitzen, filtriert durch das Glasfilter E, trocknet über konzentrierter Schwefelsäure und wägt. Sie wird durch den Schmp. 285° und den Mischschmp. mit Pyridiniumperchlorat, der keine Depression zeigt, als solches erkannt.

0,4291 g Sbst. ergeben 0,0932 g Pyridiniumperchlorat entsprechend 73,5% der gesamten ClO_4-Menge.

Das Filtrat wird zur Trockene gedampft und gewogen (0,3274 g). Von diesem Rückstand lösen sich 0,2200 g durch extrahieren in Ligroin, woraus feine Nädelchen auskristallisieren, die durch den Schmp. 225° und den Mischschmelzpunkt mit Tetraphenylzinn als solches identifiziert werden. Der in Ligroin unlösliche Teil wird in Azetonitril gelöst, filtriert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene gedampft. Der Rückstand schmilzt bei 205°; es ist also unverändertes Ausgangsprodukt. Verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$(C_6H_5)_3SnPy_2ClO_4 + C_6H_6 = (C_6H_5)_4Sn + PyHClO_4 + Py$ (Py = Pyridin), so wären nach der abgeschiedenen Menge Pyridiniumperchlorat 0,222 g Tetraphenylzinn zu erwarten gewesen, was mit der tatsächlich gefundenen Menge hinreichend übereinstimmt.

Verhalten der Substanz gegen wässrige Natronlauge in Pyridinlösung.

Die Substanz wird in wenig Pyridin gelöst. Unter mechanischem Rühren läßt man aus einer Bürette tropfenweise halbnormale wässrige Natronlauge zufließen. Die Lösung nimmt hierbei langsam eine rote Farbe an. Nach Hinzufügen eines Äquivalentes Natronlauge bezogen auf den Perchloratgehalt, ist noch keine Fällung entstanden. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge fällt ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten Natronlauge auf ein Äquivalent Substanz ist die Fällung vollständig. Man läßt den Niederschlag absetzen, filtriert ab und trocknet. Das Filtrat entfärbt sich langsam an der Luft. Durch Einleiten von Kohlendioxyd verschwindet die Farbe vollkommen und bei gleichzeitigem Versetzen mit Wasser fällt ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der an der Luft langsam braun wird.

2,0000 g, 1,0004 g Sbst.
15,08 ccm, 7,54 ccm n/2 Natronlauge
0,8000 g, 0,3888 g kristalline Fällung
0,3600 g, 0,1407 g flockige Fällung.

Die kristalline Fällung löst sich beim Extrahieren mit Pyridin vollkommen auf. Aus der Lösung kristallisieren feine Nädelchen aus vom Schmp. 225°. Die Mischung mit Tetraphenylzinn zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Die flockige Fällung hat keinen Schmelzpunkt und ist rein anorganischer Natur.

Verhalten der Substanz gegen wäßrige Natronlauge in alkoholischer Lösung.

Die Substanz wird in 96%igem Alkohol gelöst. Unter mechanischem Rühren läßt man aus einer Bürette tropfenweise halbnormale wäßrige Natronlauge zufließen. Dabei bleibt die Lösung farblos. Mit jedem zugefügten Tropfen bildet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag, der nach Zugabe von einem Äquivalent Natronlauge vollständig ist. Man läßt absetzen, filtriert ab und trocknet. Beim Versetzen des Filtrates mit Wasser fällt ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

3,0036 g, 1,0000 g Sbst.
11,32 ccm, 3,77 ccm n/2 Natronlauge
1,0566 g, 0,4010 g kristalline Fällung
0,5925 g, 0,0966 g flockige Fällung.

Die kristalline Fällung wird mit viel Pyridin längere Zeit extrahiert. Dabei geht alles in Lösung. Aus der Lösung kristallisiert Tetraphenylzinn aus, identifiziert durch den Schmp. 225° und durch eine Zinnbestimmung:

0,0675 g Sbst.: 0,0240 g SnO_2
$Sn(C_6H_5)_4$: Gef. 28,01% Sn
Ber. 27,87% Sn.

Der flockige Niederschlag löst sich beim Extrahieren in Pyridin ebenfalls. Nach Abdunsten des Pyridins bleibt eine Substanz zurück, die nicht Tetraphenylzinn ist, sich in Benzol löst und mit Petroläther wieder ausgefällt werden kann.

Zinnbestimmung:
0,0918 g Sbst.: 0,0464 g SnO_2
Gef.: 39,84% Sn.

Verhalten der Substanz gegen alkoholische Natronlauge in der Sidehitze.

Bildung von Natriumstannat und Tetraphenylzinn.

Die alkoholische Lösung von 1,08 g Sbst. wird eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler mit starker alkoholischer Natronlauge im

Überschuß gekocht. Es bildet sich dabei ein weißer flockiger Niederschlag, der seine Farbe allmählich über gelb nach ocker verändert. Man läßt ihn absitzen, filtriert ab und wäscht mit Alkohol, trocknet im Vakuumexsikkator über Ätznatron zur Gewichtskonstanz. Die Ausbeute betrug 0,4915 g. Das zinn- und natriumhaltige Reaktionsprodukt enthält keine nennenswerten Mengen Kohlenstoff. Es löst sich in Wasser mit bräunlicher Farbe und schwach alkalischer Reaktion. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt ein brauner Niederschlag, der in konzentrieter Salzsure löslich ist. Erwärmt man die salzsaure Lösung, so wird diese farblos. Die Substanz schmilzt nicht. Zur Analyse wurde die Substanz zur Zerstörung der geringen Mengen als Verunreinigung vorhandener organischer Bestandteile mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure abgeraucht und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde Zinn als Zinnsulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Zinnsulfid zu Zinndioxyd verglüht. Das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft und das Natrium in Form von Natriumsulfat als Rückstand gewogen. Aus den Eigenschaften und dem Analysenergebnis ist zu schließen, daß es sich um ein wasserhaltiges Stannat Na_2SnO_3 handelt.

0,3983 g Sbst.: 0,2100 g SnO_2, 0,1996 g Na_2SO_4
Gef.: 41,53% Sn, 16,23% Na
Sn: Na = 1 : 2,01.

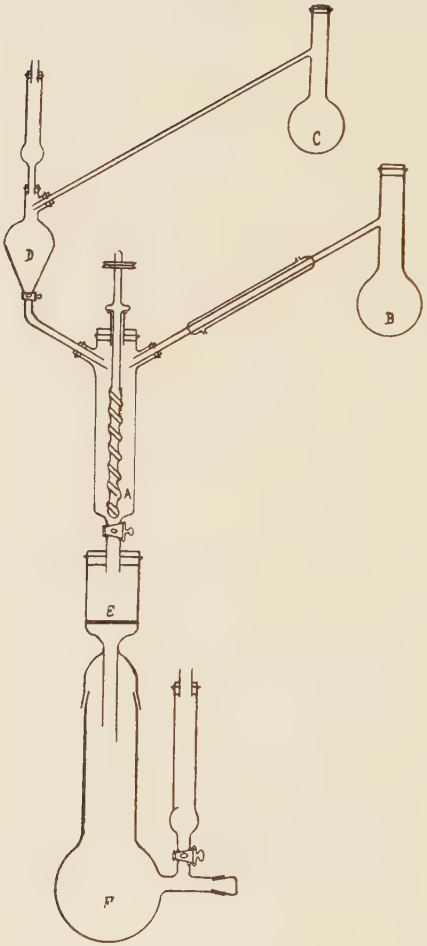
Das alkoholische Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedunstet und der Trockenrückstand aus Pyridin umkristallisiert. Es fallen feine farblose Nädelchen von Tetraphenylzinn (Schmp. 225°) aus.

Bei einem weiteren Versuch wurde 1 g Sbst. in etwa 12 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm 10%iger alkoholischer Natronlauge versetzt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der sich abscheidende Niederschlag war diesmal weiß. Er wurde wie beim ersten Versuch isoliert; Ausbeute: 0,3940 g. Das alkoholische Filtrat wurde mit viel Wasser versetzt, wodurch 0,0122 g Tetraphenylzinn ausgefällt wurden.

Verhalten der Substanz gegen o-Phenanthrolinhydrat.

1 Mol Sbst. wird in Pyridin gelöst. Dazu gibt man die Lösung von 1 Mol o-Phenanthrolinhydrat in Pyridin. Es fällt ein flockiger farbloser Niederschlag aus, der bei 246° unter Zersetzung schmilzt. Er ist unlöslich in Benzol, Toluol, Aether, Ligroin, Azeton; schwer löslich in Nitrobenzol und löslich in Azetonitril.

1,0000 g Sbst.:
0,3385 g o-Phenanthrolinhydrat
0,2329 g Niederschlag.



Figur 7.

Stickstoffbestimmung:

0,0318 g Sbst.: 3,3 ccm N (24° 757 mm)
Gef.: 11,88% N.

Verhalten der Substanz gegen o-Phenanthrolin unter Feuchtigkeitsausschluß.

Benutzt wird die Apparatur Fig. 7. Sie wird wie oben beschrieben getrocknet. In dem Tropftrichter D wird o-Phenanthrolin, erhalten aus dem Hydrat durch Trocknen über Schwefelsäure, in bekannter Weise in reinem, trocknem Pyridin gelöst. Ebenso wird die Substanz in A in reinem, trocknem Pyridin gelöst. Dann läßt man unter Rühren die Lösung des Phenanthrolins in die Lösung der Substanz einfließen. Es entsteht kein Niederschlag.

Verhalten der Substanz gegen wäßriges Ammoniak.

Bildung von Triphenylzinn-hydroxyd.

0,5022 g Sbst. wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit wäßrigem Ammoniak versetzt. Es entstand sofort eine weiße Fällung, die durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,2905 g. Dies Reaktionsprodukt wurde in siedendem Alkohol gelöst, wobei 0,0061 g eines weißen Rückstandes verblieben. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Verdunsten Triphenylzinnhydroxyd. Ausbeute: 0,2844 g = 94% der Theorie.

Verhalten der Substanz gegen Kaliumazetat.

Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß in der bekannten Apparatur (Fig. 7) gearbeitet. Die Substanz und das wasserfreie Kaliumazetat werden in molekularen Mengen zur Reaktion gebracht. Die Substanz (1,0000 g, 1,0000 g) wird in A in bekannter Weise in absolutem Alkohol gelöst. Im Tropftrichter D wird das durch Schmelzen entwässerte Kaliumazetat (0,1850 g, 0,1850 g) in absolutem Alkohol gelöst. Beide Lösungen werden unter mechanischem Rühren vereinigt. Dabei scheidet sich Kaliumperchlorat als kristalliner Niederschlag ab. Dieser wird auf dem Glasfilter E abfiltriert, getrocknet und gewogen (0,2600 g, 0,2604 g).

Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedunstet, der Rückstand über konzentrierter Schwefelsäure konstant getrocknet und gewogen (0,6250 g, 0,6255 g). Er ist löslich in Azetonitril, Toluol, Aether und Benzol. Aus Benzol schneeweiße, glitzernde Kristall-

stäbchen, die bei 224,5—225° schmelzen. Der Mischschmp. mit Tetraphenylzinn beträgt 225°.

Analyse:
0,0469 g Sbst.: 0,00 ccm N (23°, 757 mm)
5,160 mg Sbst.: 12,70 mg CO_2, 2,20 mg H_2O.
$Sn(C_6H_5)_4$: Gef.: 67,12% C, 4,77% H, 0,00% N.
Ber.: 67,6% C, 4,70% H.

Verhalten der Substanz gegen Kaliumjodid unter Feuchtigkeitsausschluß.

Bildung von Triphenylzinn-jodid.

1. in Azetonitrillösung.

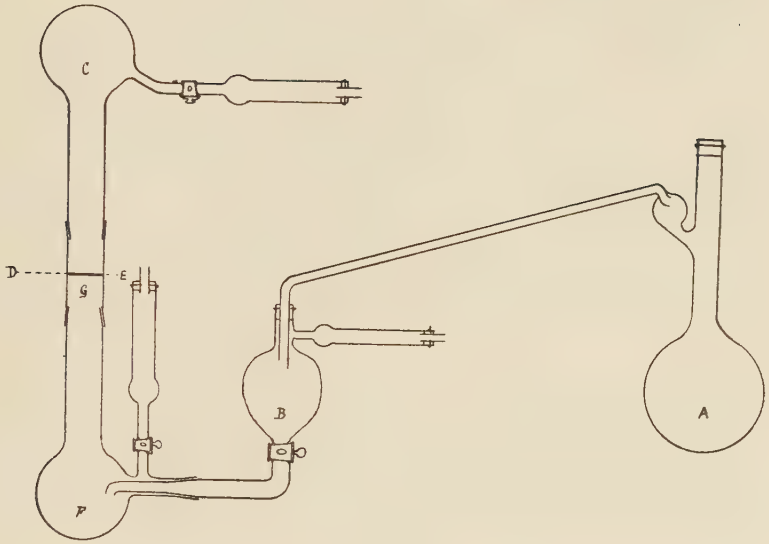
Wieder wird die Apparatur nach Fig. 7 benutzt. In A wird in bekannter Weise die Substanz (0,4045 g) in Azetonitril gelöst, in D das Kaliumjodid (0,1266 g). Beim Vereinigen der beiden Lösungen fällt Kaliumperchlorat (0,1059 g) aus, welches auf dem Glasfilter E abfiltriert, getrocknet und gewogen wird. Das Filtrat wird farktioniert kristallisiert. Die Kristalle der verschiedenen Kristallisationen zeigen alle den Schmp. 121° und sind mit Triphenylzinn-jodid identisch. Sie sind leicht löslich in Azetonitril, Benzol, Azeton, Pyridin, Chloroform, Aether.

Stickstoffbestimmung der Kristalle:
0,0451 g Sbst.: 0,00 ccm N (23°, 754 mm)
Gef.: 0,00 % N.

2. in alkoholischer Lösung.

In der gleichen Apparatur (Fig. 7) wird dieselbe Umsetzung in absolutem Alkohol vorgenommen (2,0000 g Sbst. mit 0,6260 g Kaliumjodid). Das ausgefallene Kaliumperchlorat wird abfiltriert, getrocknet und gewogen (0,5236 g). Das Filtrat wird im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß zur Trockene eingedunstet, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen (1,8070 g). Das Kölbchen F mit dem Trockenrückstand wird in die scharf getrocknete Apparatur, wie Fig. 8 sie zeigt, eingesetzt.

Aus dem Destillierkolben A wird über Natrium getrockneter Petroläther in den Tropfrichter B destilliert. Aus diesem läßt man den Petroläther zur Substanz in das Kölbchen F laufen und erzeugt hier durch Erwärmen eine heiß gesättigte Lösung. Durch Schwenken um die Achse DE filtriert man auf dem Glasfilter G das Ungelöste ab. Im Kolben C bringt man die Lösung durch Kühlen mit Ein-Kochsalz zur Kristallisation. Durch erneutes Schwenken um die Achse DE filtriert man die Kristalle von der Mutterlauge ab. Dann werden sie mit dem Glasfilter im Vakuumexsikkator über



Figur 8.

konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie schmelzen bei 121—122°, sind monoklin prismatisch und zeigen schiefe Auslöschung. Das Reaktionsprodukt ist mit Triphenylzinnjodid identisch, wie Analyse und Mischschmelzpunkt beweisen.
Analyse der Kristalle vom Schmp. 121—122°:
0,0421 g Sbst.: 0,00 ccm N (22°, 760 mm)
4,473 mg Sbst.: 7,500 mg CO_2, 1,300 mg H_2O.
$(C_6H_5)_3SnJ$: Gef.: 45,73% C, 3,25% H, 0,00% N
Ber.: 45,3 % C, 3,17% H.

Molekulargewichtsbestimmung der Kristalle vom Schmp. 121—122°.
(Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol)

0,1632 g, 0,2099 g, 0,3731 g Sbst.
in 20,65 g Nitrobenzol
: 0,126°, 0,162°, 0,291°.
$(C_6H_5)_3SnJ$: Gef.: M = 470,4, 470,6, 465,7.
Ber.: 476,7.

Darstellung von Triphenylzinn-jodid aus Triphenylzinn-hydroxyd.

Die ätherische Lösung von Triphenylzinn-hydroxyd wird mit konzentrierter wäßriger Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Dann wird der Aether abgedunstet und der Rückstand aus Ligroin unter Feuchtigkeitsausschluß in der Apparatur Fig. 8 wie oben umkristallisiert. Die anfallenden Kristalle haben den Schmp. 121°.

Molekulargewichtsbestimmung:
(Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol)

0,1131 g, 0,2372 g, 0,3758 g Sbst.
in 21,12 g Nitrobenzol
Δ: 0,084°, 0,174°, 0,278°.
$(C_6H_5)_3SnJ$: Gef.: M = 478,2, 484,1, 480,0.
Ber.: 476,7.

Verhalten der Substanz gegen konzentrierte Salzsäure.

Überführung in Triphenylzinn-chlorid.

Die Substanz (1,0440 g) wird in möglichst wenig Alkohol (5—10 ccm) gelöst, und dann tropfenweise Eis-Kochsalz- gekühlte konzentrierte Salzsäure (1 ccm) zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt dann noch einige Zeit in Eis-Kochsalz-Mischung stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen (0,6358 g Triphenylzinn-chlorid, entspr.

97% der Theorie). Die feinen, glitzernden Nädelchen sintern bei 103° und schmelzen bei 104—105°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 105,5° heraufgedrückt werden. Gemischt mit Triphenylzinn-chlorid schmilzt die Substanz bei 104,5 bis 105°.

Analyse:

4,443 mg Sbst.: 9,110 mg CO_2, 1,560 mg H_2O.
3,463 mg Sbst.: 0,010 ccm N (21°, 758 mm)
$(C_6H_5)_3SnCl$: Ber.: C 56,10%, H 3,91%
Gef.: C 55,92%, H 3,91%, N 0,33%.

Wahrscheinlich ist das Reaktionsprodukt noch mit Pyridiniumchlorid verunreinigt, welches mit Natronlauge auch nachgewiesen werden kann. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt zunächst in Triphenylzinn-hydroxyd übergeführt und dieses durch Behandeln mit konzentrierter eisgekühlter Salzsäure wieder in Triphenylzinnchlorid zurückverwandelt. Jedoch zeigte diese Substanz gegenüber dem Rohprodukt keinen höheren Schmelzpunkt.

Lebenslauf.

Am 23. März 1910 wurde ich, Hildegard Schulze, als Tochter der Eheleute Heinrich Schulze und Sofie geb. Nagel in Dortmund geboren. Ich bin Reichsdeutsche, arischer Abstammung, katholischen Bekenntnisses. Die Reifeprüfung legte ich Ostern 1929 an dem priv. St.-Marienoberlyzeum zu Dortmund ab. Im S. S. 1929 und W. S. 1929/30 studierte ich an der Universität Münster, von S. S. 1930— W. S. 1936/37 an der Universität Bonn. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich im W. S. 1934/35 und das zweite chemische Verbandsexamen im W. S. 1936/37. Anschließend begann ich die vorliegende Dissertation, die im S. S. 1938 beendet wurde.

Von April 1937 bis Januar 1938 war ich als Hilfsassistentin, von Januar 1938 bis April 1938 als wissenschaftliche Hilfskraft in der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn tätig, und ab April 1938 bin ich mit der Verwaltung einer außerplanmäßigen Assistentenstelle in der gleichen Abteilung betraut.

Das mündliche Examen bestand ich am 11. Januar 1939.